

BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO

04 AUG 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年7月10日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/056574 A1

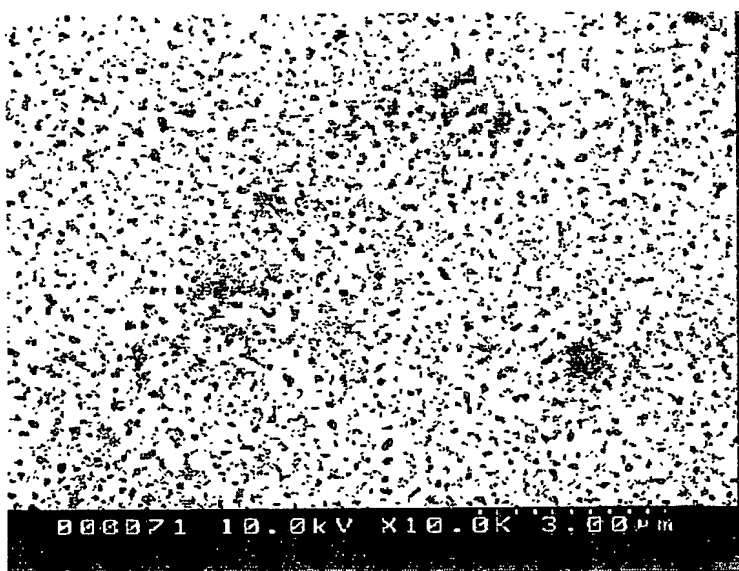
- (51) 国際特許分類: H01B 1/22,  
5/00, H05K 1/09, C09D 5/24
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13502
- (22) 国際出願日: 2002年12月25日 (25.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-398425 2001年12月27日 (27.12.2001) JP  
特願2002-115438 2002年4月17日 (17.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋克彦 (TAKA-HASHI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市

六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 大森喜和子 (OHMORI, Kiwako) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 遠藤正徳 (ENDO, Masanori) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 安原光 (YASUHARA, Hikaru) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 小野朗伸 (ONO, Akinobu) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 今井隆之 (IMAI, Takayuki) [JP/JP]; 〒285-0812 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP). 黒沢幸彦 (KUROSAWA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 在間弘朗 (ZAIMA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒600-8813 京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内 Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION, ELECTROCONDUCTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING ELECTROCONDUCTIVE COATING

(54) 発明の名称: 導電性組成物、導電性被膜および導電性被膜の形成方法



(57) Abstract: An electroconductive composition which comprises a particulate silver compound, a reducing agent and a dispersing medium. The particulate silver compound is silver oxide, silver carbonate, silver acetate or the like, the dispersing medium is water, an alcohol or the like, and the reducing agent is ethylene glycol, diethylene glycol or the like. The particulate silver compound preferably has an average particle diameter of 0.01 to 10  $\mu$ m. The electroconductive composition can be used for forming, without the use of a high temperature condition for film formation, an electroconductive coating which exhibits a low volume resistivity and high electroconductivity comparable to metallic silver and can provide an electric circuit having a satisfactorily fine line width with no increase in thickness in the formation of an circuit such as a flexible circuit board.

[続葉有]

WO 03/056574 A1



(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号  
ORビル Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

導電性組成物を、粒子状銀化合物と還元剤と分散媒からなる組成物で構成する。この粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などが用いられる。分散媒には、水、アルコールなどが用いられ、還元剤には、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが用いられる。また、粒子状銀化合物の平均粒径を0.01～10 μmとすることが好ましい。

## 明細書

## 導電性組成物、導電性被膜および導電性被膜の形成方法

## 技術分野

この発明は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる導電性組成物、この導電性組成物を用いる導電性被膜の形成方法およびこの形成方法で得られた導電性被膜に関し、得られる導電性被膜の導電性を十分に高め、金属銀に迫る導電性を得るようにしたものである。

## 背景技術

従来の導電ペーストとしては、フレーク状の銀粒子にアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂などからなるバインダ、有機溶剤、硬化剤、触媒などを配合し混練して得られる銀ペーストが代表的なものである。

この銀ペーストは、各種電子機器、電子部品、電子回路などの導電性接着剤、導電性塗料などとして広く使用されている。また、この銀ペーストをポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックフィルム上にスクリーン印刷などにより印刷して電気回路を形成したフレキシブルプリント回路板やキーボード、各種スイッチなどのプリント回路板として用いられている。

この銀ペーストの使用方法は、対象物に各種塗布手段により塗布し、常温で乾燥するかあるいは150℃程度に加熱して、導電性被膜とすることで行われている。

そして、このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、製膜条件にもよるが、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、金属銀の体積抵抗率1.

$6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に比べて、 $10 \sim 100^2$  倍の値となっており、金属銀の導電性にはとうてい及ばない値となっている。

このような従来の銀ペーストからなる導電性被膜の導電性が低い理由は、銀ペーストから得られた導電性被膜内では、銀粒子の一部のみが物理的に接触しており、接触点が少ないこと、また接触点での接触抵抗があること、一部銀粒子の間にバインダが残存しており、このバインダが銀粒子の直接的な接触を阻害していることなどによるものである。

このような銀ペーストの導電性の低さを改善するものとして、銀ペーストを対象物に塗布し、 $800^\circ\text{C}$ 程度に加熱し、バインダを焼却して除去するとともに銀粒子を熔融して、銀粒子が融着して一様に連続した金属銀の被膜とする方法がある。このようにして得られた導電性被膜の体積抵抗率は、 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度になり、金属銀のそれに近い導電性を持つものとなる。

しかし、このものでは、対象物が高温加熱に耐えるガラス、セラミックス、ホウロウなどの耐熱性材料に限られる欠点がある。

また、上述のフレキシブル回路板にあっては、そこに形成される電気回路の線幅を可能な限り細くすることが要求されている。しかし、従来の銀ペーストに使用されている銀粒子は、粒径 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ のフレーク状であるため、原理的にフレーク状銀粒子の粒径以下の線幅の回路を印刷することは不可能である。

しかも、電気回路の線幅を細くするにもかかわらず、十分な導電性を持たせることが同時に要求されており、この要求に応えるには電気回路の厚みをかなり厚くする必要がある。しかし、電気回路の厚みを厚くすると製膜が困難になり、回路自体の可撓性も大きく低下する不都合が生じる。

よって、本発明における目的は、高温の製膜条件に依らずとも、金属銀に匹敵する低体積抵抗率、高導電性の導電性被膜が得られ、かつフレキシ

ブル回路板などの電気回路を形成した場合にその電気回路の線幅を十分細くでき、その厚みを厚くする必要のない導電性組成物を得ることにある。

## 発明の開示

かかる目的を解決するため、本発明の導電性組成物は、粒子状銀化合物と還元剤から構成される。この粒子状銀化合物には、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などが使用できる。この粒子状銀化合物の平均粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。還元剤はエチレングリコールなどである。

本発明の導電性被膜の形成方法は、導電性組成物を塗布し、加熱する方法である。

本発明の導電性被膜は、上記形成方法で得られ、銀粒子が互いに融着し、 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を持つ。また、この導電性被膜は、上記導電性組成物を塗布し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で30分間加熱して得られた導電性被膜について、導電性被膜の体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) をWとし、その比重をXとすると、下記式(1)を満たすものである。

$$W \leq -1.72 \times 10^{-6} \times X + 2.3 \times 10^{-5} \quad \dots (1)$$

さらに、この導電性被膜は、上記導電性組成物を塗布し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で30分間加熱して得られた導電性被膜について、導電性被膜の最表面での $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の表面積に存在する100nm以上の空隙数(個)をYとし、加熱温度 ( $^\circ\text{C}$ ) をZとすると、下記式(2)を満たすものである。

$$Y < -46.08 \cdot Z + 10112 \quad \dots (2)$$

粒子状銀化合物は、還元剤の共存下での加熱により、容易に金属銀粒子に還元され、この還元反応時の反応熱で析出した金属銀粒子が熔融し、互いに融着して高導電性の金属銀の被膜を形成する。このため、得られる導電性被膜は金属銀に匹敵する導電性を発揮する。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の導電性組成物から得られた導電性被膜の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

第2図は、従来の銀ペーストから得られた導電性被膜の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

第3図は、具体例での導電性被膜の体積抵抗率と比重との関係を示すグラフである。

第4図は、具体例での導電性被膜の表面の空隙数と加熱温度の関係を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明を詳しく説明する。

本発明の導電性組成物に用いられる粒子状銀化合物とは、還元剤の存在下での加熱によって還元されて金属銀となる性質を有する固体粒子状の化合物である。

この粒子状銀化合物の具体的なものとしては、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などが挙げられる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。この粒子状銀化合物は、工業生産されたものをそのままあるいは分級して用いることができるほか、粉碎後分級して使用することもできる。また、後述する液相法や気相法によって得られたものを用いてもよい。

この粒子状銀化合物の平均粒径は、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とされ、還元反応条件、例えば加熱温度、還元剤の還元力などに応じて適宜選択することができる。特に、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を用いると還元反応の速度が速くなり好ましい。

また、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下のものは、銀化合物と他の化合物との

反応によって生成したもの、例えば<sup>5</sup>硝酸銀水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を攪拌下に滴下して反応させて酸化銀を得る液相法によって製造することができる。この場合、溶液中に分散安定剤を添加して、析出した粒子状銀化合物の凝集を防止することが望ましい。この液相法では、銀化合物濃度、分散安定剤濃度等を変化させることで粒子径を制御することができる。

また、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子の粒子状銀化合物を得るには、ハロゲン化銀と酸素とを気相で加熱し、熱酸化して酸化銀を合成する気相法を用いることができる。

本発明で使用される還元剤は、上述の粒子状銀化合物を還元するもので、還元反応後の副生成物が気体や揮発性の高い液体となり、生成された導電性被膜内に残らないものが好ましい。このような還元剤の具体的なものとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートなどの1種または2種以上の混合物が挙げられる。

この還元剤の使用量は、粒子状銀化合物1モルに対して20モル以下、好ましくは $0.5\sim 10$ モル、さらに好ましくは $1\sim 5$ モル程度とすることが望ましい。反応効率や加熱による揮発を考慮とすると、等モルより多めに添加することが望ましいが、最大20モルを越えて添加してもその分は無駄になる。

また、粒子状銀化合物と還元剤とを分散あるいは溶解し、液状の導電性組成物を得るために分散媒が使用される。この分散媒には、水、エタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、イソホロン、テルピネオール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ブチルセロソルブアセテートなどの有機溶剤が使用される。

また、上記還元剤が液状で粒子状銀化合物を分散するものであれば、還

元剤が分散媒を兼ねることができ、この<sup>6</sup>ようなものにはエチレングリコール、ジエチレングリコール等がある。

この分散媒の種類を選択とその使用量は、粒子状銀化合物や製膜条件、例えばスクリーン印刷では刷版のメッシュ粗さや印刷パターンの精細度等によって異なり、最適な製膜ができるように適宜調整される。

また、分散剤を添加して平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子状銀化合物を良好に分散させて、粒子状銀化合物の二次凝集を防止することが好ましい。この分散剤には、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどが用いられ、その使用量は粒子状銀化合物 $100$ 重量部に対して $0\sim300$ 重量部とされる。

本発明の導電性組成物は、上述の粒子状銀化合物と還元剤を分散媒に分散、溶解したものである。また、必要に応じて分散剤を添加してもよい。ここで用いられる粒子状銀化合物の平均粒径は、小さいものに限られることはなく、 $0.01\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であれば特に支障はなく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子でも、還元反応がスムーズに進行する。

また、この導電性組成物の粘度は、製膜条件によって異なるが、例えばスクリーン印刷の場合には $30\sim300$ ポイズ程度が好ましい。

この導電性組成物の使用方法は、すなわち本発明の導電性被膜の形成方法は、対象物にこれを適宜の手段で塗布したのち、これを単に加熱するだけでよい。加熱温度は還元剤の存在により、 $140\sim160^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間は $10$ 秒 $\sim120$ 分程度とされる。

なお、対象物の表面を清浄にしておくことは当然である。

このようにして得られた本発明の導電性被膜では、粒子状銀化合物が還元され、還元された金属銀粒子が互いに融着して、連続した金属銀の薄い被膜となる。

第1図は、このようにして得られた導電性被膜の一例を示す走査型電子



顕微鏡写真である。この写真からも明らかなように、金属銀の連続した被膜となっていることが理解できる。

このため、本発明の導電性被膜の体積抵抗率は、 $3 \sim 8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ に至る値を示し、金属銀の体積抵抗率と同程度のオーダーになる。

また、粒子状銀化合物の平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であるので、この導電性組成物を基材の印刷して形成した電気回路の線幅を $10 \mu\text{m}$ 以下とすることができ、しかも回路自体の導電性が極めて高いので、回路の厚みを厚くする必要もない。このため、回路の形成が容易であり、回路自体の可撓性も高いものとなる。

さらに、導電性被膜形成のための加熱温度は、 $140 \sim 160^\circ\text{C}$ で十分であるので、耐熱性の低いプラスチックフィルムなどの対象物にも適用でき、高導電性被膜を形成することができるとともに対象物の熱劣化を招くこともない。

さらに、得られる導電性被膜の体積抵抗率が極めて低いので、被膜の厚みを極めて薄くしても十分な導電性を得ることができる。被膜厚みは、従来の導電性ペーストに対して体積抵抗率の低下に見合った分だけ薄くすることができる。例えば、 $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の銀ペーストを使用した場合、 $50 \mu\text{m}$ の厚さの回路を要求される仕様の場合、本発明により $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を実現することで、 $3 \mu\text{m}$ の厚さにすることができる。

また、得られる導電性被膜の基材側の面は、金属銀の光沢にとむ鏡面を呈するので、ガラス、プラスチックフィルムなどの透明基材の裏面あるいは基材から剥離した導電性被膜の基材側表面は、反射率の高い鏡として、家庭用、工業用等の用途に使用でき、例えばレーザー装置の共振器の反射鏡などに使用することができる。

また、本発明の導電性組成物から得られた導電性被膜に関して、次の関係が成立することが明らかになった。

すなわち、上記導電性組成物をガラス板などの基板に塗布し、<sup>8</sup>150～200℃で30分間加熱して得られた導電性被膜について、その体積抵抗率とその比重を測定し、これらの関係を求めてみると、導電性被膜の体積抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )をWとし、その比重をXとすると、上記式(1)を満たすことが明らかとなった。

したがって、得られる導電性被膜の体積抵抗率が式(1)の値よりも小さな値となるようにその比重を定めることで良好な導電性被膜を得ることができる。

また、同様にして得られた導電性被膜の最表面の単位面積あたりに存在する空隙の数を走査型電子顕微鏡で観察して求め、その空隙の数と加熱温度の関係を求めてみると、導電性被膜の最表面での $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の表面積に存在する $100\text{nm}$ 以上の空隙数(個)をYとし、加熱温度(℃)をZとすると、上記式(2)を満たすことが明らかになった。

この関係から、空隙の少ない良好な導電性被膜を形成するには、加熱温度を適切に制御すればよいことがわかり、180～200℃程度の加熱により、空隙の数の少ない導電性の高い導電性被膜が得られることがわかる。

以下、具体例を示す。

(例1)

イオン交換水50mlに硝酸銀0.17gを溶解し、これにヒドロキシプロピルセルロース(分散剤)0.05～0.5gを溶解した水溶液を用意し、この水溶液に、攪拌下1M水酸化ナトリウム水溶液を0.9～5ml滴下し、攪拌を10～30分続け、酸化銀懸濁液とした。

ついで、メタノールにより酸化銀を2～5回洗浄し、余分なイオン類を除去した。こののち、エチレングリコール(還元剤)を0.06～1g加えて、混合してペースト状の本発明の導電性組成物を製造した。

この導電性組成物を厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィ

ルムにスクリーン印刷で厚さ  $5 \sim 10^9 \mu\text{m}$  のパターンを形成したのち、これをオープン中で、 $150^\circ\text{C}$  で30分～3時間加熱した。

得られたパターンの体積抵抗率は、 $3 \sim 6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、第1図に示すように酸化銀から還元析出した銀粒子同士が融着接合していた。

(例2)

比較のため、市販の銀ペースト（藤倉化成（株）製 商品名「FA-353」）を使用し、これを厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムにスクリーン印刷で厚さ  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  のパターンを形成したのち、これをオープン中で、 $150^\circ\text{C}$  で30分加熱した。

得られたパターンの体積抵抗率は、 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、銀フレーク同士が単に接触している状態であった。

また、市販の別の銀ペースト（アサヒ化学研究所製）を用いて同様にしてパターンを形成したところ、その体積抵抗率は、 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、第2図の走査型電子顕微鏡写真にあるように、銀フレーク同士が単に接触している状態であった。

(例3)

上記例1での導電性組成物を恒量としたガラス板上に厚さ  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  の塗布し、これをオープン中で  $150^\circ\text{C} \times 30$  分、 $200^\circ\text{C} \times 30$  分の条件で加熱し、得られた導電性被膜の体積抵抗率と比重を測定し、その関係を求めたところ、第3図に示すグラフのような結果が得られた。

このグラフから回帰式を求めたところ、上記式(1)が求められた。

また、同様にして作製した導電性被膜について、その表面を走査型電子顕微鏡で観察し、その最表面に存在する空隙の数を算出し、この空隙の数と加熱温度の関係を求めたところ、第4図のグラフに示す結果が得られた。

このグラフから回帰式を求めたところ、上記式(2)が得られた。<sup>10</sup>

(例4)

粒子状銀化合物として酸化銀を100重量部、還元剤としてエチレングリコールを75重量部使用し、酸化銀の平均粒径を変化させて、導電性被膜を形成し、その体積抵抗率を測定した。また、銀粒子間の融着の有無を走査型電子顕微鏡で観察した。

基材には厚さ0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、これの上にスクリーン印刷により厚さ5～10μmのパターンを形成し、150℃で30分から3時間加熱した。

平均粒径が0.01μmの酸化銀は気相法で作製し、平均粒径が0.1～1.5μmのものは液相法で作製し、平均粒径が10～15μmのものは市販品を分級して使用した。

結果を第1表に示す。

第1表

テスト番号	1	2	3	4	5	6	7	8
酸化銀 平均粒径 (μm)	0.01	0.1	0.25	0.8	1.5	5	10	15
体積抵抗率 (Ω・cm)	$3 \times 10^{-6}$ 2 $6 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$ 2 $6 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$ 2 $7 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$ 2 $9 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$ 2 $1 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-6}$ 2 $1 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-6}$ 2 $3 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$ 2 $8 \times 10^{-4}$
銀粒子間 の融着の 有無	有	有	有	有	有	有	有	一部有

第1表の結果から、平均粒径が大きいほど、体積抵抗率が高くなるが、平均粒径が0.01～10μmの範囲内であれば、体積抵抗率は $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーとなり、実使用上問題のない導電性被膜を形成できることが分かる。

## (例 5)

粒子状銀化合物として、平均粒径が  $0.25 \mu\text{m}$  の酸化銀を用い、還元剤の種類およびその組み合わせを変化させて、導電性被膜を形成し、その体積抵抗率を測定した。また、銀粒子間の融着の有無を走査型電子顕微鏡で観察した。酸化銀 100 重量部に対して還元剤全量を 75 重量部配合した。

基材には厚さ  $0.1 \text{ mm}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、これの上にスクリーン印刷により厚さ  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  のパターンを形成し、 $150^\circ\text{C}$  で 30 分から 3 時間加熱した。

結果を第 2 表に示す。

第 2 表

テスト番号	9	10	11	12	13
還元剤の種類	配合量 (重量部)				
エチレングリコール				32.5	32.5
ジエチレングリコール	75			32.5	
トリエチレングリコール		75			
エチレングリコール ジアセテート			75		32.5
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$3 \times 10^{-6}$ 2 $8 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$ 2 $1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$ 2 $1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-6}$ 2 $8 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$ 2 $9 \times 10^{-6}$
銀粒子間 の融着の有無	有	有	有	有	有

第 2 表の結果から、還元剤の種類、組み合わせを変化させても、体積抵抗率は  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダーとなり、実使用上問題のない導電性被膜を形成できることが分かる。

## (例 6)

粒子状銀化合物の種類およびその組み合わせを変化させて導電性被膜を

形成し、その体積抵抗率を測定した。<sup>12</sup>また、銀粒子間の融着の有無を走査型電子顕微鏡で観察した。

還元剤にはエチレングリコールを使用し、粒子状銀化合物全量 100 重量部に対して 75 重量部を配合した。

基材には厚さ 0.1 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、これの上にスクリーン印刷により厚さ 5 ～ 10  $\mu\text{m}$  のパターンを形成し、150℃で30分から3時間加熱した。

結果を第3表および第4表に示す。

第3表

テスト番号	14	15	16	17	18
粒子状銀化合物	炭酸銀	炭酸銀	炭酸銀	酢酸銀	酢酸銀
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0.1	1.5	5	5	10
体積抵抗率 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$4\times 10^{-6}$ ? $7\times 10^{-6}$	$7.5\times 10^{-6}$ ? $1\times 10^{-5}$	$8\times 10^{-6}$ ? $1.2\times 10^{-5}$	$6.5\times 10^{-6}$ ? $1\times 10^{-5}$	$8\times 10^{-6}$ ? $3.4\times 10^{-5}$
銀粒子間 の融着の有無	有	有	有	有	有

(以下、余白)

13  
第 4 表

テスト番号	19	20	21	22	23	24	25
粒子状銀化合物	酸化銀	酸化銀	酸化銀	酸化銀	炭酸銀	酸化銀	酸化銀
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.25	0.25	5	0.35	0.25	0.25
配合比 (wt%)	50	70	50	60	50	33	50
粒子状銀化合物	炭酸銀	炭酸銀	酢酸銀	酢酸銀	酢酸銀	炭酸銀	炭酸銀
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0.35	5	5	5	5	0.35	5
配合比(wt%)	50	30	50	40	50	33	25
粒子状銀化合物	—	—	—	—	—	酢酸銀	酢酸銀
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	—	—	—	—	—	5	5
配合比 (wt%)	—	—	—	—	—	34	25
体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$4 \times 10^{-6}$ ? $6.7 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-6}$ ? $8.3 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-6}$ ? $8.5 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$ ? $1.2 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-6}$ ? $9.1 \times 10^{-6}$	$4.2 \times 10^{-6}$ ? $7 \times 10^{-6}$	$7.9 \times 10^{-6}$ ? $1.1 \times 10^{-5}$
銀粒子間の融着の有無	有	有	有	有	有	有	有

第 3 表および第 4 表から、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀またはその組み合わせを変化させても、体積抵抗率は  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダーとなり、実使用上問題のない導電性被膜を形成できることが分かる。

以上説明したように、本発明の導電性組成物によれば、極めて導電性の高い導電性被膜を得ることができる。また、その導電性被膜の形成は、比較的低い温度の加熱で十分に行われるので、基材として耐熱性の低いプラスチック等を用いることができる。さらに、この導電性組成物で、電気回路を形成した際に、電気回路の線幅を十分狭くすることができ、その厚みを厚くする必要がない。

## 産業上の利用分野

この発明の導電性組成物は、導電性ペースト、導電性塗料、導電性接着剤などとして用いられる。また、フレキシブルプリント回路板などの印刷配線板の電気回路形成用にも使用できる。さらに、この導電性被膜は、高反射率の反射薄膜としても使用できる。



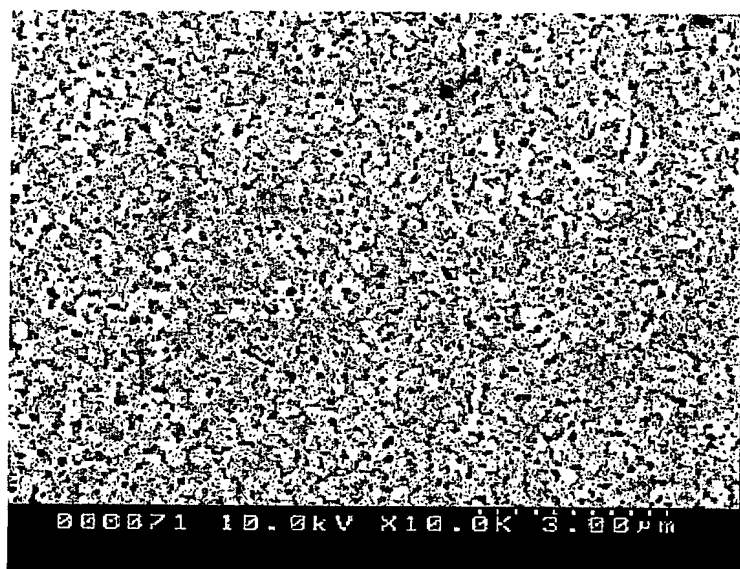
15  
請求の範囲

1. 粒子状銀化合物と還元剤を含む導電性組成物。
2. 粒子状銀化合物が、酸化銀、炭酸銀、酢酸銀の1種または2種以上である請求項1記載の導電性組成物。
3. 粒子状銀化合物の平均粒径が、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項1または2記載の導電性組成物。
4. 還元剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールジアセテートの1種または2種以上である請求項1ないし3のいずれかに記載の導電性組成物。
5. 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱する導電性被膜の形成方法。
6. 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱して得られ、銀粒子が互いに融着している導電性被膜。
7. 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、加熱して得られ、体積抵抗率が $3.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ である導電性被膜。
8. 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で30分間加熱して得られた導電性被膜について、  
導電性被膜の体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) をWとし、その比重をXとすると、下記式(1)を満たすことを特徴とする導電性被膜。
$$W \leq -1.72 \times 10^{-6} \times X + 2.3 \times 10^{-5} \quad \dots (1)$$
9. 請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性組成物を塗布し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で30分間加熱して得られた導電性被膜について、  
導電性被膜の最表面での $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の表面積に存在する100nm以上の空隙数(個)をYとし、加熱温度( $^\circ\text{C}$ )をZとすると、下記式(2)を満たすことを特徴とする導電性被膜。

$$Y < -46.08 \cdot Z + 101 \overset{16}{1} 2 \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

1/3

第1図



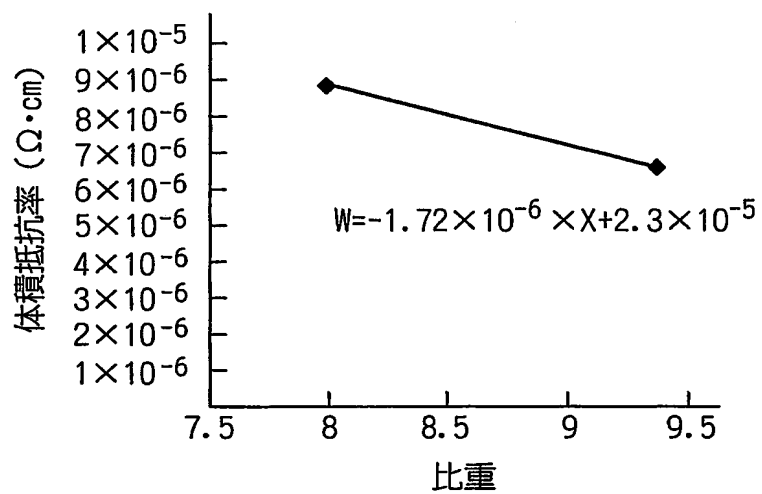
2/3

第2図

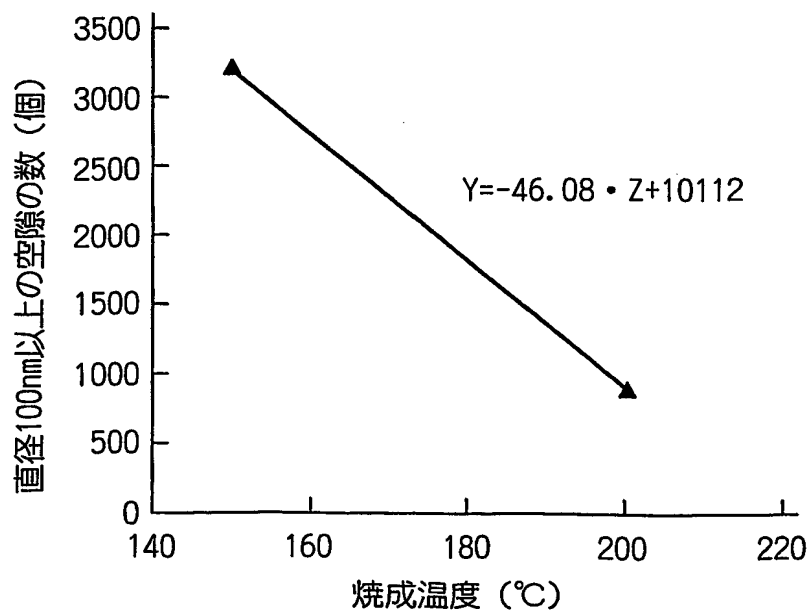


3/3

第3図



第4図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13502

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/22, 5/00, H05K1/09, C09D5/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/22, 5/00, H05K1/09, C09D5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-17398 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 January, 1992 (22.01.92), Claims 1, 2; upper right column, lines 2 to 5; line 19 to lower left column, line 7; lower right column, lines 5 to 6 (Family: none)	1, 3, 5, 6
X	JP 4-31463 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 February, 1992 (03.02.92), Claim 2; page 2, upper right column, lines 10 to 13; page 3, upper right column, line 17 to lower left column, line 5 (Family: none)	1, 3, 5, 6
A	JP 5-54716 A (N.E. Chemcat Corp.), 05 March, 1993 (05.03.93), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 April, 2003 (08.04.03)

Date of mailing of the international search report  
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/13502

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-183209 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), (Family: none)	1-9
A	JP 2001-240984 A (Hitachi, Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01B 1/22, 5/00, H05K 1/09, C09D 5/24

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01B 1/22, 5/00, H05K 1/09, C09D 5/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-17398 A(旭化成工業株式会社), 1992. 01. 22 請求項1, 2頁右上欄2-5行, 同頁19行-左下欄7行, 同頁右下欄5-6行参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6
X	JP 4-31463 A(旭化成工業株式会社), 1992. 02. 03 請求項2, 2頁右上欄10-13行, 3頁右上欄17行-左下欄5行等参照 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6
A	JP 5-54716 A(エヌ・イ・ケムキャット株式会社), 1993. 03. 05 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 04. 03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長者義久



4X

8015

電話番号 03-3581-1101 内線 3435



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-183209 A(住友金属鉱山株式会社), 1998. 07. 14 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-240984 A(株式会社日立製作所), 2001. 09. 04 (ファミリーなし)	1-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**